

前照射木材とMMAの反応

— 木材構成成分との関連について —

塩田 洋三^{*}・中戸 莞二^{**}

Yōzō SHIOTA, Kanji NAKATO
The Reaction of MMA with Pre-irradiated Wood
—On the Relation to Wood Components—

1. 緒 言

木材に γ 線を照射して生成するラジカルは、真空中では室温で比較的安定である。このラジカルが捕捉されている照射木材とモノマーを反応させるとラジカル重合がおこり、木材-ポリマー複合体をつくることができる^{1),2)}。前照射法を用いると、反応前のラジカルは木材ラジカルのみであり、反応系としては同時照射法に比べて単純である。真空乾燥した木材中のラジカルを用いて非晶領域の検討、および非晶領域への物質移動に関する情報を得ることが出来る^{1),2)}。前報では木材に γ 線を77°Kで照射して生成するラジカルを電子スピン共鳴法(ESR)で観測し、ラジカルの減衰の温度依存性、生成ラジカルとメタクリル酸メチル(MMA)との反応の結果生ずるポリメタクリル酸メチル(PMMA)生長鎖ラジカルの挙動について報告した。

本論文では木材ラジカルの性質についてさらに考察を加えるとともに、特に木材構成成分との関係やモノマーとの反応性等について調べ、新しい知見をえたので報告する。

2. 実 験

2.1. 試 料

木材試片は前報²⁾と同じく2×2×10mmのカバ辺材試片をアルコール・ベンゼンの混合液で72時間ソックスレー抽出したものを用いた。脱リグニン処理木粉は40~60メッシュの木粉をクロライト法によって1~3時間処理したものを用いた。

木綿リントーパルプシート(α -セルロース, 97.4%)

は10×2×1mmに切断し、72時間アセトンで抽出して用いた。

ビニルモノマーとしてはスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、MMAを常法で禁止剤を除いた後、蒸留精製し、実験に供した。メタノール、エタノール、アセトンはすべて市販品特級を脱水、蒸留して用いた。

2.2. 方 法

ESRスペクトルを求める木材試片及び木綿リントーはESR管に真空下で封管し、⁶⁰Co γ 線(線量率2.4×10⁵ R/h)を77°Kで総線量2×10⁶ R照射した。照射後、試料を室温で10分間放置した後、再び77°Kに冷却し、ESRスペクトルを測定した。ESR測定にはVarian E3スペクトロメーターを用いた。マイクロ波出力は飽和の影響を除くため1mWとした。スペクトルの強度測定および磁場のマークのために標準試料としてDPPHを用いた。

ビニルモノマーと反応させる木材試片は、まず乾燥¹⁾・秤量し、既報の試料管に入れ、真空下で封管し、照射した。照射後モノマーを真空下で含浸させ、まず含浸直後のラジカル濃度を求めた。つぎにこの試料管を40°Cの恒温水槽に入れ反応させた。所定時間反応させた後、再び77°Kで凍結し、ラジカル濃度を求めた。付加ポリマー量は反応させた試料を72時間アセトンでソックスレー抽出して見かけのグラフト率として求めた。

3. 実験結果および考察

3.1. 照射生成木材ラジカルのESRスペクトル

木材に γ 線を照射し、室温で捕捉されているラジカル濃度は、木材の主要成分である α -セルロース、ヘミセルロース、リグニンの各々に生成捕捉されるラジカルの濃度の総和で説明できることを前報で報告した。

* 木材加工学研究室

** 京都大学農学部

ESR スペクトルの線巾 (ΔH_{msl}) については、 α -セルロース、ヘミセルロース、リグニンについて、それぞれ15G、13G、8Gであり、これらが木材についてえられるスペクトルの線巾10Gを与えているものと思われる。そこで、ESR スペクトルの形について詳細な検討を行うために、単離した α -セルロース49%、ヘミセルロース28%、リグニン23%を混合したものについてESRを測定した。Fig. 1に木材および各構成成分の混合物についてえられた ESR スペクトルを示す。両者の線形は類似しているが、混合物の線巾は13.5Gで木材スペクトルの線巾10Gにくらべると大きい。

この原因については、(1)木材中で各成分が単なる混合物でないこと、(2)単離した構成成分の中に単離操作中に起りやすい酸化等の化学変化があること、(3)線巾が広がることから、単離操作により、分子運動の自由度が増すような物理状態の変化があること等が考えられる。

3.2. 照射生成木材ラジカルの減衰

77°K、真空中で照射し生成したラジカルは260°K付近まで昇温すると次第に減衰するが、それより高温では比較的安定である。しかし長時間一定温度で放置するとラジカルは減衰する。減衰機構は真空中では木材以外の反応性物質は存在しないので、木材中の2個のラジカルがお互いに反応し合う機構と、ラジカルを持たない分子とラジカルが反応するラジカル移動が考えられ、前者では全ラジカル濃度は減少するが後者では全ラジカル濃度は変化しない。それらの現象を明らかにするため、333、343、353°Kにおけるラジカルの減衰経過をFig. 2に示した。ここで経過曲線は各々の温度で所定時間放置し、その後77°Kに冷却しラジカル濃度を測定し、つぎに各

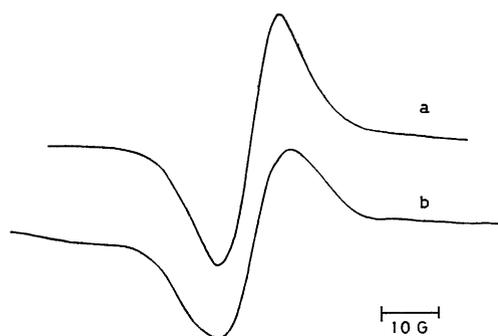


Fig. 1. ESR spectra of wood and wood component irradiated and measured at 77°K after warming temperature up to room temperature.

a) wood. b) mixture of α -cellulose, hemicellulose and lignin.

温度で所定時間放置し、77°Kに冷却しESRスペクトルを測定することによってラジカルの減衰量を求めた。また333°K以上の温度を用いたのは、これ以下の温度では木材ラジカルの減衰量がごくわずかであるためである。ここでラジカルの減衰が2分子反応であれば

$$\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R_0]} = ht$$

と表わされる $1/[R] - 1/[R_0]$ と t の関係式が得られる。ここで $[R_0]$ は照射後室温で30分放置した後の安定な初期ラジカル濃度である。

Fig. 2で放置時間が短い場合を無視すると、直線関係を有し、反応が2分子反応であることがわかる。そしてラジカルの減衰速度は高温になるにつれて大きくなる。しかしながらラジカルは木材中にランダムに生じているため、ラジカルは相互に近づき得ない状態にある。従って高温になるとラジカルは同じサイトに捕捉されているのではなく、木材中を移動しラジカル同士が再結合し得る位置で2分子反応によって再結合すると考えられる。

3.3. 前照射木材とモノマーの反応

前照射木材にモノマーを真空中で含浸し、モノマーと木材ラジカルの反応を木材ラジカルの減衰曲線から調べた。用いたモノマーはスチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルである。結果をFig. 3に示した。スチレンを前照射木材試片に含浸しても、木材ラジカルの減衰は認められない。酢酸ビニルとアクリロニトリルでは木材ラジカルは減衰し、特にアクリロニトリルの減衰は著しい。セルロースラジカルのスチレンへのラジカル移動が

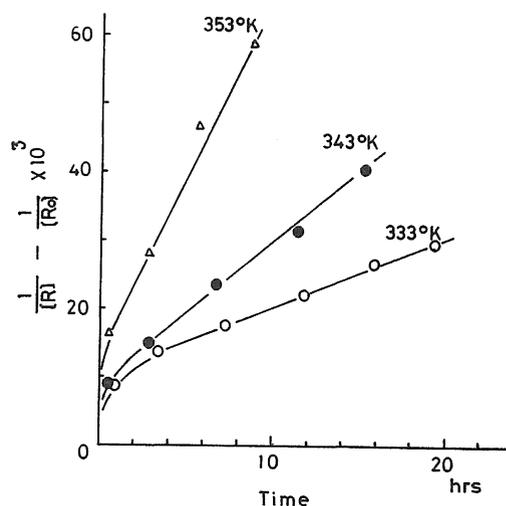


Fig. 2. Decay of the wood radical in γ -irradiated wood.

おこり得る³⁾にもかかわらず、木材ラジカルが減衰しないことは、スチレンが木材に対し非膨潤性であることによるものと考えられる。Katkevish⁴⁾らも、木材細胞壁中にスチレンが入らないことを、細胞壁が膨潤しないことから推定しており、ここで得られた結果と一致する。アクリロニトリルは12%含水率木材に注入すると体積膨潤率⁵⁾が1%であることからアクリロニトリルによる木材ラジカル⁶⁾の減衰は木材実質中へのこのモノマーの拡散によっておこる。ここで、体積膨潤率が1%であるのに対し、木材ラジカル⁶⁾の減衰量が初濃度の70~80%であることとの間に数値的に差がある。しかし有機溶媒による木材の膨潤は木材実質の水素結合を破壊し、溶媒が入り、その溶媒相互が会合あるいは水素結合によって集合し、そのために木材の体積膨潤率は増加するのに対し、ビニル重合反応では少数のモノマーが木材実質に入り、実質中を拡散しラジカルサイトに近づき、反応することによって木材ラジカルを減衰させる。従って、直接体積膨潤と対応するのではなく、モノマーによって押し広げられた内部表面に依存するといえる。

3.4. 前照射木材と MMA との反応に対する脱リグニン処理の影響

前照射木材と MMA を反応させて、ESR スペクトルを測定すると、木材ラジカルと PMMA 生長鎖ラジカルのシグナルが観測された²⁾。そこでこの PMMA 生長鎖ラジカルの生成に木材のどの構成成分が有効に働いているかを検討するために、その一手段として段階的に脱リグニン処理をおこない、リグニン含有量の異なる試料と MMA を反応させた。脱リグニン処理による脱リグニン量は1, 2, 3時でそれぞれ3.2, 7.6, 13.8%であった。これらの試料を γ 線照射し、その後 MMA を含浸させ40°Cで反応させ、所定時間毎に ESR スペクトルを観測し、ラジカル濃度を求めた (Fig. 4)。脱リグニ

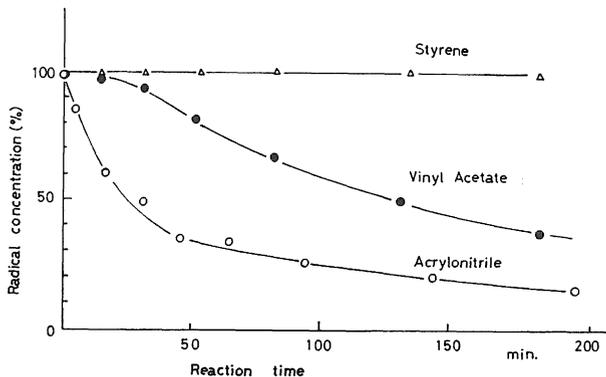


Fig. 3. Decay of the wood radical in wood γ -irradiated and impregnated with monomers.

ン処理木粉の初期ラジカルを 100とし、その後の木粉および PMMA ラジカル濃度はすべて試料の初期ラジカル濃度に対する百分率で示した。この図より脱リグニン木粉ラジカルから PMMA ラジカルが生成する効率がわかる。

PMMA ラジカル濃度は脱リグニン量が多くなるにつれて増大する。また試料中のリグニン量が少なくなるにつれて試料中のラジカル濃度の低下は小さくなる。また PMMA ラジカル量も脱リグニン試料自体のラジカルと同じ傾向を示した。このことから脱リグニン処理することによって試料ラジカルの反応性が増すことが判る。

すなわち木材中でリグニンが PMMA 生長鎖ラジカルの生成に有効に作用しては、むしろリグニン以外の構成成分が PMMA ラジカルの生成に寄与していることを示唆する。Gibson⁶⁾らは同時照射法によって木材とスチレンおよび MMA を反応させて、スチレンは木材中のセルロースと、MMA はリグニンとグラフトしていると結論づけたが、前照射法ではむしろセルロース、およびヘミセルロースとの反応性が大きいという結果を得た。

3.5.2. 前照射リンターセルロースと MMA の反応

セルローススチレン系では ESR スペクトルにポリステリルラジカルが検出されなかったという報告がある⁴⁾。

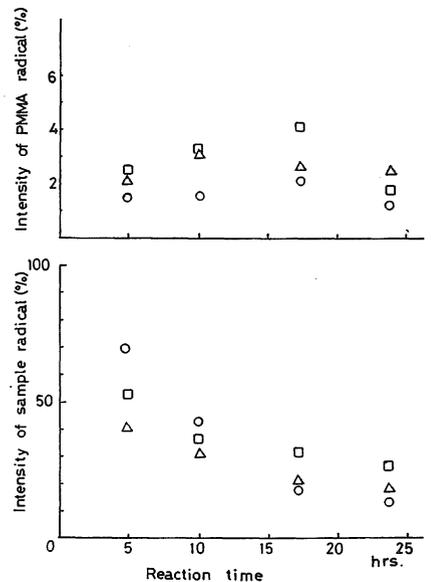


Fig. 4. Changes of the radical concentration in γ -irradiated wood delignified by chloriting when the sample are stored in MMA.

Delignification time, \circ : one-hour, \triangle : two-hours, \square : three-hours.

木材の場合もスチレン系では生長鎖ラジカルは検出できなかったが、MMA系ではPMMAラジカルのシグナルが検出されたので、木綿リンターについても同様の実験をおこなった。即ち、前照射木綿リンターにMMAを真空中で含浸させ、40°Cで反応させた。20時間放置反応させてもPMMAラジカルは観測できなかった。このことはリンター中へのMMAの拡散速度が遅いことに起因すると考えられるので、反応温度を60、70°Cと高くし、反応させた。しかしこの場合もPMMAのラジカルは観測されず付加ポリマーもほとんど得られなかった。このように木材と異なり木綿リンターでPMMAラジカルのシグナルが検出されないのは、木材ではPMMAラジカルの生成および捕捉に有効な微細な空隙を有するのに対し、リンターではこのような有効な空隙が少なく、MMAがリンターの実質中に入り難いことによると考えられる。そして反応はリンターの外部表面でしかおこらず、PMMAラジカルは短寿命でESRスペクトルに現われなかったと推測される。この結果は木材の場合、脱リグニン量が多くなるにつれて、PMMA生長鎖ラジカル濃度が高くなることからセルロース、ヘミセルロースの反応性が高いと考えた実験結果と矛盾するようみえる。そこでこのことを検討するために、リンター実質中にMMAを入れるために、セルロースに対し膨潤性を有する溶媒を混合し用いた。すなわち、膨潤剤とモノマーの混合溶液を前照射木綿セルロース中に含浸させ重合反応させた。膨潤剤としてメタノール、エタノール、アセトンを用い混合濃度は各膨潤剤とも80% MMA (V/V)とした。

反応は40°Cでおこない所定時間毎に試料のESRスペクトルを測定した。メタノール・MMA混合溶液を含浸させ、反応させると、MMAモノマー単独では観測さ

Table 1. Radical concentration on the reaction of 80 % MMA solution with irradiated cotton linter.

Reaction time (hr)	Radical concentration (%)					
	Methanol		Ethanol		Acetone	
	a	b	a	b	a	b
0.08	52	14	—	—	—	—
0.17	45	12	82	4	92	—
0.33	—	9	82	5	89	—
1	—	8	68	7	84	1
2	—	7	50	9	82	1
4	—	—	42	10	75	1

a ; cotton linter cellulose radical.
b ; PMMA radical.

れなかったPMMA生長鎖ラジカルのシグナルが1分間反応後に明確に検出された。ESRスペクトルによって、セルロースラジカルとPMMAラジカルは分離して測定できるので、各々のラジカル濃度を求め、Table. 1に示した。PMMAラジカル濃度は脱リグニン処理木粉と同様、反応前の木綿セルロースのラジカル濃度を100とし、それに対する相対濃度として求めた。また用いた混合溶液の見かけのグラフト率に与える効果をTable. 2に示した。

MMA・メタノール系のラジカル濃度をみると、反応時間が0から10分の間セルロースラジカルを観測されるが、それ以後はセルロースラジカルの検出は困難となりPMMAラジカルのシグナルが主となる。そしてこのPMMAラジカル濃度は大きな変化がなく、見かけのグラフト化率のみが増加する。つまり反応はまずリンター中へMMAモノマーが移動し、セルロースラジカルとMMAの反応によるPMMAラジカルへの連鎖反応が主反応となる。この反応は約10分で終り、その後はこのPMMAラジカルとMMAとの反応が主反応となる。エタノールの場合はメタノール反応は急激でなく、PMMAラジカル濃度はゆるやかに増加していく。それに比べアセトンではPMMAラジカル濃度は極くわずかである。MMAモノマーのリンター中への拡散速度が主たる反応律速因子となっていることが、これらのことから示唆される。

見かけのグラフト率はメタノール混合溶液中では反応時間が1.5時間で200%を越える。木材中でのメタノール混合溶液では15%程度しか得られないことから考えると非常に大きなグラフト率を示している。このことは木綿リンターでは実質中での重合反応によって付加ポリマー量に見合った膨潤がおり得るのに対して、木材では実質の膨潤が制限されることが一つの大きな要因であると考えられる。

エタノール混合溶液を用いると、セルロースとMMA

Table 2. Apparent grafting on the reaction of 80 % MMA solution with irradiated cotton linter

Reaction time (hr)	Apparent grafting (%)		
	Methanol	Ethanol	Acetone
0.2	21	—	—
0.5	144	4	—
1.5	221	5	2
3	261	11	3
6	296	47	3
10	311	129	5

の反応において、リンター中に生成する MMA ラジカル濃度の増加とともに、見かけのグラフト率も増加している。木材の場合、見かけのグラフト率と PMMA ラジカル濃度の間に相関関係がみられることより、今後エタノール溶液を用いて見かけのグラフト率、および分子量と PMMA ラジカル濃度の3者の関係を求めることによって、木綿リンターの網目構造中での重合について、反応速度論的に詳しく検討出来る。そしてこれらの事実を集積することによって木材と木綿リンターの重合反応の場の特徴を解明出来るものと考えられる。

4. 総 括

前照射木材と MMA の反応について検討を加えるため、まず γ 線照射によって生じた木材ラジカルの性質について調べた。つぎに反応系におよぼす木材構成成分の影響を明らかにするため、脱リグニン処理木粉および木綿リンターセルロースと MMA を反応させた。得られた結果は次のとおりである。

(1) 単離した成分を木材中に含まれている割合で混合した試料を照射し、その ESR スペクトルを測定すると線形は木材のそれと類似するが、線巾 ΔH_{msl} は異なる。また生成したラジカルは室温では比較的安定であるが、333°Kから353°K中で放置すると2分子反応によって減衰する。

(2) 木材ラジカルとモノマーの反応におけるモノマーの反応性はモノマーの木材に対する膨潤性によって大きく影響を受ける。

(3) 木材を脱リグニン処理すると、脱リグニン量が多くなるにつれて MMA と反応後の木材中の PMMA ラジカル濃度は増加する。

(4) 木材と MMA との反応によって ESR スペクトルに PMMA ラジカルのシグナルが表われるのに対し、木綿リンターと MMA との反応では全く検出されなかった。しかし、リンターに対し膨潤性のあるメタノールを MMA に混合してリンターと反応させると PMMA ラジカルは検出できる。この系で、重合初期でリンターのセルロースラジカルと MMA の反応による PMMA ラジカルの生成反応は終り、リンター中の PMMA ラジカルサイトへの MMA の拡散速度が反応の律速因子となることが示唆された。

実験にあたり便宜を賜った京都大学原子炉実験所の桂山幸典、東村武信先生を初め所員の方々に謝意を表します。

引用文献

- 1) 塩田洋三・中戸莞二：京都大学農学部紀要. **106**. 1 (1974)
- 2) 塩田洋三・中戸莞二・桂山幸典：木材学会誌. **21**. 416 (1975)
- 3) CHAMPBELL, D., WILLIAMS, J. L. and V. STAN NET : J. Polymer. Sci., A-1, **7**, 429 (1969)
- 4) KATKEVISH, Y. Y., ALKSNIS, A. E. and M. K. PENDERE : Klim. Drev, **5**, 133 (1970)
- 5) LOOS, W. E., and G. L. ROBINSON : For. Pro. J, **18**, 109 (1968)
- 6) GIBSON, E. J., LAIDLLOW, R. A., and G. A. SMITH : J. Appl. Chem, **16**, 58 (1966)
- 7) 塩田洋三・中戸莞二：日本木材学会大会研究発表要旨. **25**. 151 (1975)

Summary

The characteristics of wood radicals formed by γ -ray irradiation are discussed on the basis of spectra and the kinetics of decay of radical concentration.

It was previously confirmed by ESR measurements that PMMA propagating radicals are formed during the reaction of MMA with wood radicals. The factors influencing formation of PMMA radicals during reaction of MMA with wood components were studied. The reaction of MMA with delignified wood and cotton linters were studied on reaction to radical concentration and apparent grafting.

The results obtained are as follows :

- (1) The ESR spectra of mixtures of isolated wood components of the same proportions as found in wood are similar to those of the original. However, ΔH_{msl} of this mixture is larger than that of wood. This shows that the procedures of isolation have resulted in a shortening of the spin-spin relaxation time. The concentration of wood radicals decreases because of bimolecular kinetics in the range of 333°K to 353°K.
- (2) The reactivity of monomer with respect to wood radicals is probably affected by the swelling efficiency of the monomer.
- (3) PMMA radical concentration during reaction of MMA with irradiated delignified wood increases with increasing degree of delignification.

PMMA radicals are not formed by the reaction of MMA with preirradiated cotton linters. This result suggests that MMA does not diffuse into the cellulose radical site. However, PMMA radicals are formed in solutions of MMA and methanol. In this reaction system the cellulose radical reacts with MMA monomer during initial polymerization. Therefore the main reaction is that of MMA with PMMA radical. The diffusion velocity of MMA into cotton linters is considered as the rate-determining factor.